

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

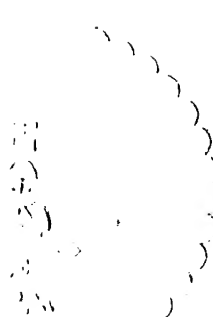
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 8 7 4 3 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 7 4 3 3 ]

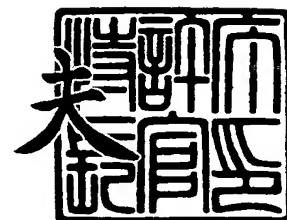
出      願      人                      京セラ株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 0000302361

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野 1 1 6 6 番地の 6 京セラ  
                                株式会社滋賀八日市工場内

    【氏名】 府川 祐子

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野 1 1 6 6 番地の 6 京セラ  
                                株式会社滋賀八日市工場内

    【氏名】 藤井 修一

【特許出願人】

    【識別番号】 000006633

    【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

    【氏名又は名称】 京セラ株式会社

    【代表者】 西口 泰夫

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005337

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 太陽電池素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 逆導電型の拡散層と反射防止膜を有する半導体基板の表面側に表面電極を設けるとともに裏面側に裏面電極を設け、これら電極を半田で被覆した太陽電池素子において、前記表面電極とそれを被覆する半田に複数の同一元素が含まれていることを特徴とする太陽電池素子。

【請求項 2】 前記複数の同一元素のうち一種類は A g であるとともに、他の同一元素は T i 、 P 、あるいはこれらの化合物のうちのいずれか 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の太陽電池素子。

【請求項 3】 前記他の同一元素が前記半田中に 1 0 ～ 1 0 0 p p m 含有されていることを特徴とする請求項 2 に記載の太陽電池素子。

【請求項 4】 前記他の同一元素が前記表面電極中に 0 . 0 5 ～ 5 重量%含有されていることを特徴とする請求項 2 に記載の太陽電池素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は太陽電池素子に関し、特に半田によって電極を被覆した太陽電池素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

従来の一般的な太陽電池素子の構造を図 2 に示す。図 2 において、1 1 は半導体基板、1 2 は拡散層、1 3 は反射防止膜、1 4 は B S F 層、1 5 は表面電極、1 6 は裏面銀電極、1 7 は裏面アルミニウム電極、1 8 は表面半田層、1 9 は裏面半田層を示す。

【 0 0 0 3 】

例えば P 型半導体基板 1 1 の表面近傍の全面に一定の深さまで N 型不純物を拡散させて N 型を呈する拡散層 1 2 を設け、半導体基板 1 1 の表面に窒化シリコン膜などから成る反射防止膜 1 3 を設け、表面に表面電極 1 5 を設けるとともに、

裏面に裏面アルミニウム電極 17 と裏面銀電極 16 とで構成される裏面電極 16、17 を設けている。また、半導体基板 11 の裏面には高濃度の P 型拡散層である B S F 層 14 が形成される。また、表面電極 15 と裏面銀電極 16 の表面にはそれぞれ表面半田層 18 と裏面半田層 19 が形成される。

#### 【0004】

この太陽電池素子の表面電極 14 は反射防止膜 13 の上に表面電極材料を塗布して焼成することによって電極材料の下に反射防止膜 13 を溶融させて半導体基板 11 と直接接触させるいわゆるファイヤースルー法によって形成される。

#### 【0005】

また、この太陽電池素子の裏面電極 16、17 を形成するには、アルミニウムを主成分とするペーストを半導体基板 11 の裏面の一部を除いた大部分に塗布して乾燥した後に、このペーストを塗布しなかった部分とその周縁部を覆うように銀を主成分とするペーストを塗布して乾燥し、最後に半導体基板 11 の表面側に銀を主成分とするペーストを塗布して乾燥して同時に焼成する方法、すなわち同時焼成法が用いられている（例えば特許文献 1 参照）。

#### 【0006】

しかし、この方法によれば安定したオーミック接触が得られず、電極強度もモジュール化に充分耐えうるものは得られなかった。

#### 【0007】

この問題を回避するために、反射防止膜 13 の上に焼き付ける電極材料に T i、B i、C o、Z n、Z r、F e、C r 粉末またはその酸化物粉末のいずれか一種または複数種を含有させる方法がある（例えば特許文献 1 参照）。このようにすることによって反射防止膜 13 の上から電極材料を塗布して焼成しても良好なオーミック接触を得ることができ、またモジュール化に耐えうる十分な電極強度を得ることができる。

#### 【0008】

また、反射防止膜 13 の上に焼き付ける電極材料にリン化合物を含有させる方法もある（例えば特許文献 2 参照）。代表的なリン化合物としては P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などの酸化リン、A g<sub>3</sub> P O<sub>4</sub> やピロリン酸銀などが用いられる。このよ

うにすることによって接触抵抗を低減することができる。

【0009】

しかし、これらの方法によって電極材料に添加物を含有させると、電極自体がもろくなったり電極と半田との密着性が低下したり半田が濡れないといった問題を発生することがあった。

【0010】

電極材料に添加物を含有させない従来の太陽電池素子では、この問題を解決するために、半田中に Ag を添加する方法がある（例えば特許文献 3 参照）。この方法によれば、電極の Ag が半田に溶け込むいわゆる銀食われを防止するとともに、半田と電極に同一の元素が含まれていることから、半田と電極の密着性を向上させることができる。

【0011】

しかし、電極材料に添加物を含有させた太陽電池素子はもともと電極材料に添加物を含有させない太陽電池素子よりも電極と半田との密着性が劣るため、この方法によっても問題を完全には解決することができなかった。

【0012】

本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり、電極と半田との密着性の高い太陽電池素子を提供することを目的とする。

【0013】

〔特許文献 1〕

特開 2001-313400 号公報

〔特許文献 2〕

特開平 11-163377 号公報

〔特許文献 3〕

特開 2001-274426 号公報

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項 1 に係る太陽電池素子によれば、逆導電型の拡散層と反射防止膜を有する半導体基板の表面側に表面電極を設けるとともに

裏面側に裏面電極を設け、これら電極を半田で被覆した太陽電池素子において、前記表面電極とそれを被覆する半田に複数の同一元素が含まれていることを特徴とする。

#### 【0015】

前記複数の同一元素のうち一種類はAgであるとともに、他の同一元素はTi、P、あるいはこれらの化合物のうちのいずれか1種以上であったほうがよい。

#### 【0016】

また、前記他の同一元素は前記半田中に10～100ppm含有されていたほうがよい。

#### 【0017】

さらに、前記他の同一元素は前記表面電極中に0.05～5重量%含有されていたほうがよい。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を添付図面に基づき詳細に説明する。図1は本発明の太陽電池素子の構造を示す断面図である。図1において、1は半導体基板、2は拡散層、3は反射防止膜、4はBSF層、5は表面電極、6は裏面銀電極、7は裏面アルミニウム電極、8は表面半田層、9は裏面半田層を示す。

#### 【0019】

まず、半導体基板1を用意する。この半導体基板1は単結晶又は多結晶シリコンなどから成る。この半導体基板1はボロン(B)などの一導電型半導体不純物を $1 \times 10^{16} \sim 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 程度含有し、比抵抗 $1.5 \Omega \text{ cm}$ 程度の基板である。単結晶シリコンの場合は引き上げ法などで形成され、多結晶シリコンの場合は鑄造法などで形成される。多結晶シリコンは大量生産が可能で製造コスト面で単結晶シリコンよりも有利である。引き上げ法や鑄造法で形成されたインゴットを $300 \mu \text{ m}$ 程度の厚みにスライスして $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ 程度の大きさに切断して半導体基板とする。

#### 【0020】

次に、基板の切断面を清浄化するために表面をフッ酸やフッ硝酸などのごく微

量エッチングする。

#### 【0021】

次に、半導体基板1を拡散炉中に配置してオキシ塩化リン ( $\text{POCl}_3$ ) などで加熱することによって半導体基板1の表面部分にリン原子を拡散させてシート抵抗が  $30 \sim 300 \Omega/\square$  の他の導電型を呈する拡散層2を形成する。

#### 【0022】

次に、半導体基板1の表面側のみを残して他の部分を除去した後、純水で洗浄する。この半導体基板1の表面側以外の除去は、半導体基板1の表面側にレジスト膜を塗布し、フッ酸と硝酸の混合液を用いてエッチング除去した後、レジスト膜を除去することによって行なう。

#### 【0023】

次に、半導体基板1の表面側に反射防止膜3を形成する。この反射防止膜3は例えば窒化シリコン膜などから成り、例えばシラン ( $\text{SiH}_4$ ) とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) との混合ガスをグロー放電分解してプラズマ化させて堆積させるプラズマCVD法などで形成される。この反射防止膜3は半導体基板1との屈折率差などを考慮して屈折率が  $1.8 \sim 2.3$  程度になるように形成され、厚み  $500 \sim 1000 \text{ \AA}$  程度の厚みに形成される。この窒化シリコン膜3は形成する際にパッシベート効果があり、反射防止の機能と併せて太陽電池の電気特性を向上させる効果がある。

#### 【0024】

そして、裏面にアルミニウムを主成分とするペーストを塗布して焼き付けることによって裏面アルミニウム電極7が形成されるとともに、半導体基板1中にアルミニウムが拡散してP型高濃度層であるBSF層4が形成される。また、表裏面に銀からなる電極材料を塗布して焼き付けることによって表面電極5および裏面銀電極6を形成する。この電極材料は銀と有機ビヒクルとガラスフリットを銀10重量%に対してそれぞれ  $10 \sim 30$  重量%、 $0.1 \sim 5$  重量%を添加してペースト状にしたもので、これをスクリーン印刷法で印刷して  $600 \sim 800^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 30$  分程度焼成することによって焼き付けられる。

#### 【0025】

この際に用いられる有機ビヒクルは粉末状のものをペースト状にするために用いられる樹脂であり、例えばセルローズ系やアクリル系のものがある。これらは 400℃程度で分解して揮散するため、焼成後の電極 5、6 にはその成分は残らない。また、ガラスフリットは焼き付けた電極 5、6 に強度を持たすために用いられる。ガラスフリットは、鉛、ホウ素、珪素等の酸化物を含み、300～600℃程度の種々の軟化点をもつものがあるが、焼成後に一部は電極 5、6 中に残り、一部はシリコンと溶着するために電極 5、6 と半導体基板 1 とを接着する機能を持つ。

#### 【0026】

本発明においては、この表面電極材料には粒径 0.1～5  $\mu\text{m}$  程度の Ti、P、あるいはこれらの化合物、例えば酸化物のうちのいずれか 1 種または複数種を含有する。Ti、P、あるいはこれらの化合物の粒径は 0.1～5  $\mu\text{m}$  であることが望ましい。0.1  $\mu\text{m}$  以下の場合には電極材料中での分散性が悪くなって十分な電極強度が得られず望ましくない。粒径が 5  $\mu\text{m}$  以上の場合にはスクリーン印刷性（線切れ、線幅の均一性）が悪くなって十分な電極強度が得られず望ましくない。また、含有量は 0.05～5 重量%であることが望ましい。0.05 重量%以下では十分な電極強度が得られず望ましくない。また、含有量が 5 重量%以上では電極材料の線抵抗が増大して望ましくない。

#### 【0027】

Ti、P、あるいはこれらの化合物のうちのいずれか 1 種または複数種を電極材料に含有させることにより、反射防止膜 3 上から電極材料を塗布してもオーミックコンタクト性がよく電極強度の強い太陽電池素子が得られる。これはこれらの材料が電極材料中に含まれるガラスフリット成分へ作用して反射防止膜 3 とガラスフリットの反応を促進させるからである。このようにすることにより、ファイヤースルー法で形成された表面電極 5 でも十分なオーミックコンタクトと接着強度を得ることができる。

#### 【0028】

表面電極 5 と裏面電極 6 の表面には、長期信頼性の確保および後工程で太陽電池素子同士を接続するためのインナーリード（不図示）を接続するために、半田



8、9を被覆する。

【0029】

本発明では、表面電極5を被覆する半田8に表面電極5に含まれている複数の元素と同一の元素が含まれていることを特徴とする。このようにすることにより、従来Agのみが半田と電極に含まれていた場合よりも電極と半田の濡れ性が増して密着強度が向上する。

【0030】

このとき、複数の同一元素のうち一種類はAgであるとともに、他の同一元素はTi、P、あるいはこれらの化合物、例えば酸化物のうちの1種以上であったほうがよい。このようにすることによって半田に添加してもその性質に悪影響を及ぼすことはなく、半田に求められる長期信頼性を確保することができる。

【0031】

Ti、P、あるいはこれらの化合物のうちの1種以上は半田中に10～100ppm含有されていたほうがよい。10ppm以下であれば電極と半田の濡れ性を増して密着強度を向上させるという本来の目的を果たすことが困難になる。また、100ppm以上であれば半田の脆性が増して脆くなってしまうので長期信頼性を確保することが困難になったり、後工程でインナーリードと接続し難くなるという問題が発生するからである。

【0032】

なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で多くの修正および変更を加えることができる。例えば上記半田は表面電極5上に使用したときに特に有効にその効果を発揮するが、裏面電極6上に使用することも可能である。

【0033】

【発明の効果】

以上のように、本発明に係る太陽電池素子によれば、表面電極とそれを被覆する半田に複数の同一元素が含まれていることから、電極と半田の濡れ性が増して密着強度が向上する。

【0034】

このとき、複数の同一元素のうち一種類が Ag であるとともに、他の同一元素は Ti、P、あるいはこれらの化合物のうちの 1 種以上であると、反射防止膜の上から直接電極材料を塗布して焼き付けることによって反射防止膜を熔融させて半導体基板と表面電極を直接接触させるいわゆるファイヤースルー法であっても良好なオーミック接触を得ることができるとともに、モジュール化に耐えうる表面電極の十分な密着強度を得ることができる。また、半田に添加してもその性質に悪影響を及ぼすことはなく、半田に求められる長期信頼性を確保することができる。

#### 【0035】

このとき、Ti、P、あるいはこれらの化合物のうちの 1 種以上が半田中に 10～100 ppm 含有されていると、電極と半田の濡れ性が増して密着強度を向上させることができるとともに、半田の脆性も小さく長期信頼性を確保することができるので、後工程でインナーリードと良好に接続することができる。

#### 【0036】

さらに、Ti、P、あるいはこれらの化合物のうちのいずれか 1 種以上が表面電極中に 0.05～5 重量% 含有されていると、十分な強度が得られ、かつ電極材料の線抵抗も小さく抑えることができ、反射防止膜の上から直接塗布して焼きつけるいわゆるファイヤースルー法であっても良好なオーミック接触を得ることができるとともに、モジュール化に耐えうる表面電極の十分な密着強度を得ることができる。

#### 【0037】

また、本発明は Sn-Pb 系の半田に使用できるだけでなく、半田種を問わず、各種の半田に対し有効にその効果を発揮する。特に電極と半田の濡れ性や密着性に問題が発生しやすい Sn-Ag 系、Sn-Ag-Bi 系、Sn-Ag-Cu 系などのいわゆる鉛フリー半田に使用すれば電極と半田の濡れ性が増して密着強度が向上する。また表面電極をファイヤースルー以外の方法で形成したときにも、半田の濡れ性が増して半田と電極の密着強度を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明に係る太陽電池素子の一実施形態を示す図である。

【図 2】

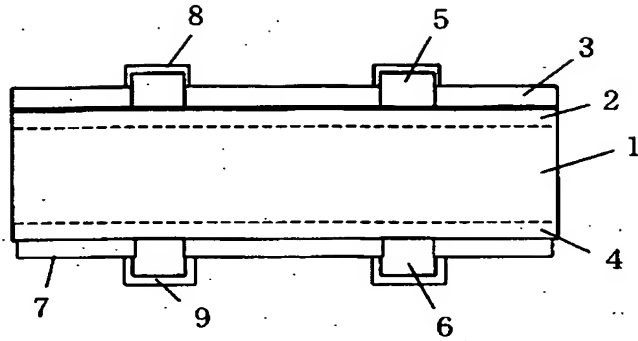
従来の太陽電池素子を示す図である。

【符号の説明】

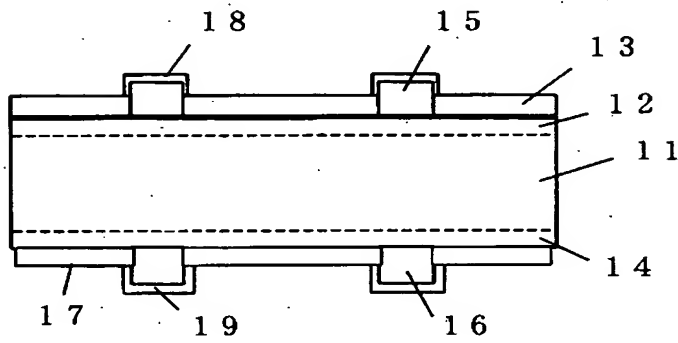
1：半導体基板、2：拡散層、3：反射防止膜、4：B S F 層、5：表面電極、6：裏面銀電極、7：裏面アルミニウム電極、8：表面半田層、9：裏面半田層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電極と半田との密着性の高い太陽電池素子を提供する。

【解決手段】 逆導電型の拡散層 2 と反射防止膜 3 とを有する半導体基板 1 の表面側に表面電極 5 を設けるとともに裏面側に裏面電極 6 を設け、これら電極 5、6 を半田 8、9 で被覆した太陽電池素子であって、上記表面電極 5 とそれを被覆する半田 8 には、例えば A g、および T i、P、あるいはこれらの化合物のうちのいずれか 1 種以上などからなる複数の同一元素が含まれている。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 7 4 3 3
受付番号	5 0 3 0 0 5 0 3 2 5 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 15 年 3 月 27 日
-------	------------------

次頁無



特願 2 0 0 3 - 0 8 7 4 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 6 3 3 ]

1. 変更年月日      1 9 9 0 年    8 月 1 0 日  
    [変更理由]      新規登録  
          住 所      京都府京都市山科区東野北井ノ上町 5 番地の 2 2  
          氏 名      京セラ株式会社
  
2. 変更年月日      1 9 9 8 年    8 月 2 1 日  
    [変更理由]      住所変更  
          住 所      京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地  
          氏 名      京セラ株式会社